ÜBER CHLORIERTE UND BROMIERTE MOLYBDÄNATE

ÜBER BROMIERTE MOLYBDÄNITE UND ÜBER EINIGE IHNEN ZU GRUNDE LIEGENDE SÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

WILHELM KNÖLL

AUS MERGENTHEIM.

ACAD. LIBRARY BIBL

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1905.

Von der Fakultät angenommen den 6. März 1905.

DEM

ANDENKEN MEINER TEUREN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Herrn Prof. Dr. R. F. Weinland, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, danke ich auch hier noch einmal recht herzlich für die rege Förderung, die diese Arbeit jederzeit durch ihn erfuhr.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Wilh. Wislicenus für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und das Wohlwollen, dessen ich mich während meiner ganzen Studienzeit zu erfreuen hatte, aufrichtig danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0173

Betrachtet man die Metallsäuren und ihre Salze in Beziehung auf die Vertretbarkeit ihres Sauerstoffs durch andere Metalloide, so findet man, dafs im allgemeinen ihr Sauerstoff durch Chlor oder Brom dann ersetzt werden kann, wenn Schwefel an seine Stelle zu treten vermag. Dies ist der Fall bei den Stannaten (Sulfo- und Chlorostannate), den Antimoniaten (Sulfo- und Chloroantimoniate[1]), den Platinaten (Sulfo- und Chloroplatinate) und anderen.

Aus der ziemlich häufig beobachteten Vertretbarkeit des Sauerstoffs durch Fluor in Salzen von Metall- und anderen Säuren kann indessen noch nicht auf eine solche durch Chlor oder Brom geschlossen werden, z. B. gibt es Fluorsilicate, aber nicht Chlorsilicate, ferner Fluorgermaniate, nicht Chlorgermaniate und Fluorjodate, nicht Chlorjodate.

Da in den Molybdänaten Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar ist, war es vielleicht auch möglich, Chlor beziehungsweise Brom an seine Stelle zu setzen. Es zeigte sich, dafs dies der Fall ist und zwar fand ich, dafs es namentlich das Chlor ist, das Sauerstoff und Hydroxyl zu ersetzen vermag. Dies wurde beobachtet einmal bei der Molybdänsäure selbst, sodann bei den normalen und primären Molybdänaten und bemerkenswerterweise auch bei den sehr sauren Polymolybdänaten. Es sei hier bemerkt, dafs fluorierte Molybdänate bis jetzt nur von normalen und primären Salzen bekannt sind.

Brom vermochte ich an Stelle von Sauerstoff nur in wenigen Fällen bei normalen und primären Molybdänaten einzuführen. Der

---

[1] R. F. Weinland im Verein mit Fr. Schlegelmilch, C. Feige und H. Schmid, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 244; *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 37.

Grund hierfür liegt einerseits darin, daſs in den stark bromwasserstoffsauren Lösungen, die zur Abscheidung der Salze nötig sind, das sechswertige Molybdän teilweise zu fünfwertigem reduziert wird, und daſs man andererseits bei Zusatz von überschüssigem Brom, um die Reduktion zu vermeiden, Perbromide der betreffenden Basen erhält.

Dagegen erhielt ich aus den stark bromwasserstoffsauren Lösungen, die, wie erwähnt, neben sechswertigem Molybdän stets fünfwertiges enthalten, eine Reihe von bromierten Verbindungen, die sich von einigen Hydraten (Säuren) des von P. Klason[1] entdeckten Oxyds Mo_2O_5 ableiten. Diese Verbindungen vom fünfwertigen Molybdän stellen sich den von P. Klason[2] beobachteten Verbindungen des Molybdänoxychlorids $MoOCl_3$ mit positiven Chloriden an die Seite.

I. Trichlormolybdänsäure und chlorierte Molybdänate.[3]

Bei der Darstellung dieser Verbindungen ging ich von dem von Debray entdeckten Oxychlorid der Formel $MoOCl_2(OH)_2$ (= $MoO_3.2\,HCl$) aus, welches sich leicht durch Erhitzen von Molybdänsäure im trockenen Chlorwasserstoffstrom auf 200 bis 300° in guter Ausbeute erhalten läſst.

Ich fand, daſs, wenn man eine gröſsere Menge dieses Oxychlorids mit ganz wenig stark rauchender Salzsäure zu einem Brei anrührt, unter Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung die Masse kristallinisch erstarrt zu Trichlormolybdänsäure $\overset{Cl_2}{O}\!\gg\!Mo\!<\!\overset{OH}{Cl}.7\,H_2O$.

Zur Darstellung der chlorierten Molybdänate benutzte ich eine konzentrierte Lösung des Debrayschen Chlorids in starker, rauchender Salzsäure, zu der das betreffende positive Chlorid in bestimmter Menge (siehe unten im experimentellen Teil) hinzugefügt wurde. Beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich dann die chlorierten Salze aus. Folgende Verbindungen wurden erhalten:

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 148.

[2] l. c.

[3] Die ersten Beobachtungen über chlorierte Molybdänate sind als vorläufige Mitteilung in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 569 veröffentlicht.

VI

1. Trichlormolybdänsäure, $MoOCl_3(OH).7H_2O$.
2. Dikaliumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OK)_2.2H_2O$.
3. Dirubidiumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(ORb)_2$.
4. Dicäsiumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OCs)_2$.
5. Diammoniumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(ONH_4)_2.2H_2O$.
6. Dipyridintetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OH)_2.2Py.2H_2O$.
7. Dichinolintetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OH)_2.2Chinol.9H_2O$.
8. Monokaliumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OK).H_2O$.
9. Monorubidiumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(ORb).H_2O$.
10. Monocäsiumtrichlormolybdänat. $MoOCl_3(OCs).H_2O$.
11. Monopyridintrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OH).Py.2H_2O$.
12. Monochinolintrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OH).Chinol.2H_2O$.
13. Chloriertes saures Kaliumtrimolybdänat, $Mo_6O_{11}Cl_{14}.K_2O.6H_2O$.
14. Chloriertes saures Cäsiumtrimolybdänat, $Mo_6O_{11}Cl_{14}.Cs_2O.22H_2O$.
15. Chloriertes saures Pyridintrimolybdänat, $Mo_6O_{10}Cl_{14}(OH)_2.2Py.20H_2O$.
16. Chloriertes saures Pyridinnonomolybdänat, $Mo_9O_{17}Cl_{18}(OH)_2.Py.5H_2O$ ($= 9MoO_4H_2 - 8H_2O = Mo_9O_{26}(OH)_2$, in welcher Säure 9 Sauerstoffatome durch 18 Chloratome ersetzt sind).

Salze von Erdalkalien oder Schwermetallen konnte ich auf die angegebene Weise nicht darstellen. Sämtliche der oben genannten Verbindungen sind sehr gut kristallisiert und entweder farblos oder schwach gelbgrünlich gefärbt. Sie sind mit Ausnahme der neutralen und primären Chinolin- und Pyridinsalze hygroskopisch, welche Eigenschaft mit dem sauren Charakter der Salze rasch zunimmt; am zerfliefslichsten ist demnach die Trichlormolybdänsäure selbst.

Gegen Wasser verhalten sich die Verbindungen verschieden. Die weniger sauren werden sofort unter Ausscheidung von weifser, hydratischer Molybdänsäure zersetzt, die Hexamolybdänate scheiden nur geringe Mengen von Molybdänsäure ab, während das Nonomolybdänat und die Trichlormolybdänsäure sich klar in Wasser lösen. Selbstverständlich wird hierbei in allen Fällen Salzsäure abgespalten. In verdünnten Säuren, Laugen und Ammoniak sind die Verbindungen leicht löslich.

Dafs in den Körpern Derivate des sechswertigen Molybdäns vorliegen, geht, abgesehen von den Ergebnissen der Analyse, einmal aus der erwähnten Art der Zersetzung durch Wasser, sodann daraus hervor, dafs die farblose Lösung der Salze in verdünnter Schwefelsäure durch wenige Tropfen einer verdünnten Permanganatlösung dauernd gefärbt wird.

Entsprechend der Auffassung zahlreicher Chlordoppelsalze als chlorierter Sauerstoffsalze, z. B. der Zinntetrachlorid- und Antimonpentachlorid Doppelsalze als Chlorostannate beziehungsweise Chloroantimoniate, werden hier, wie aus der obigen Zusammenstellung hevorgeht, diese chlorierten Verbindungen als Molybdänsäure, beziehungsweise Molybdänate angesehen, deren Sauerstoff und Hydroxylgruppen teilweise durch Chlor ersetzt sind. Für die Antimonpentachloridverbindungen hat Prof. Dr. R. Weinland in Gemeinschaft mit H. Schmid[1] den Beweis erbracht, dafs dieselben nicht als Doppelsalze angesehen werden können, da in den Salzen der Zusammensetzung $SbCl_6R^I$ durch Silbernitrat sogleich nur ein drittel bis ein halbes Atom Chlor gefällt wird, während bei Doppelsalzstruktur mindestens ein Chloratom sofort gefällt werden müfste. Dieser Beweis liefs sich zwar für die chlorierten Molybdänverbindungen nicht erbringen, jedoch liegt kein Grund vor, sie nicht als den Antimonverbindungen analog konstituiert anzusehen.

Von den diesen chlorierten Molybdänaten zugrunde liegenden chlorierten Molybdänsäuren habe ich eine darzustellen vermocht.

Die Salze werden also folgendermafsen abgeleitet: Die Tetrachlormolybdänate der Zusammensetzung $MoCl_4(OR^I)_2$ von normalen Molybdänaten, in denen die beiden doppelt an das Molybdän gebundenen Sauerstoffatome durch vier Chloratome ersetzt sind:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} O-R \\ O-R \end{matrix}$$

Molybdänat,

$$\begin{matrix} Cl_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\!\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} O-R \\ O-R \end{matrix}$$

Tetrachlormolybdänat.

Die Trichlormolybdänate wären demnach aufzufassen als primäre Molybdänate, in denen ein Sauerstoffatom und die Hydroxylgruppe durch drei Chloratome vertreten sind. Von diesen Salzen habe ich auch die Säure erhalten:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} O-R \\ O-H \end{matrix}$$

Primäres Molybdänat,

$$\begin{matrix} Cl_2 \\ O \end{matrix}\!\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} OR \\ Cl \end{matrix}$$

Trichlormolybdänat,

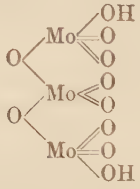
$$\begin{matrix} Cl_2 \\ O \end{matrix}\!\!\gg\!Mo\!<\!\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$$

Trichlormolybdänsäure.

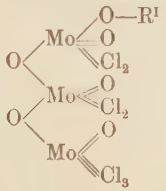
Entsprechend würden sich die sauren chlorierten Trimolybdänate der Formel $Mo_6O_{11}Cl_{14}.R^I_2O$ von einer Trimolybdänsäure

[1] *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 37.

ableiten, in welcher eine Hydroxylgruppe und an jedem Molybdänatom je 1 Atom Sauerstoff durch im ganzen 7 Atome Chlor ersetzt sind:



Trimolybdänsäure.



Chloriertes Trimolybdänat.

Das chlorierte Pyridinnonomolybdänat endlich würde sich von einer Nonomolybdänsäure ableiten, von deren Sauerstoffatomen 9 durch 18 Chlor ersetzt sind.

Es sei hier hervorgehoben, dafs so saure, chlorfreie Polymolybdänate, wie das chlorierte Nonomolybdänat, noch nicht erhalten worden sind. Die sauersten Salze sind Octomolybdänate, z. B. das von Ullik[1] dargestellte Natriumsalz $16MoO_3.Na_2O.9H_2O$. Auch sind meines Wissens Salze von Polysäuren bis jetzt noch nicht bekannt, in denen Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist.

II. Bromierte Molybdänate.

Zur Darstellung dieser Körper benutzte ich das durch Einwirkung von wasserfreiem Bromwasserstoff auf erhitzte Molybdänsäure entstehende Gemenge von braunschwarzen Bromiden des fünf- und sechswertigen Molybdäns.[2] Dieses kristallinische Bromidgemenge wurde in wenig zirka 40prozentiger Bromwasserstoffsäure gelöst, die braunschwarze Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und sodann Brom hinzugegeben. Beim Erwärmen wurde die Lösung allmählich dunkelgelb; sie enthält dann das Molybdän ausschliefslich in sechswertiger Form. Fügt man zu dieser Lösung, die kein freies Brom mehr enthalten darf, Chinolin, bezw. Pyridin, in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst, so scheiden sich bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen (s. unten) das Chinolin- beziehungsweise Pyridinsalz ab. Aus solchen Lösungen durch Zusatz von Metallbromiden die entsprechenden bromierten Molybdänate darzustellen, gelang nicht (s. unten).

---

[1] *Ann. Chem.* **153** (1870), 371.

[2] Die Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf Molybdänsäure und die dabei entstehenden Produkte haben Edgar F. Smith und Vickers Oberholtzer untersucht, *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 238.

Das Chinolinsalz ist Monochinolintribrommolybdänat, $MoOBr_3(OH).Chinol.2H_2O$, das Pyridinsalz Dipyridintetrabrommolybdänat, $MoBr_4(OH)_2.2Pyrid.2H_2O$. Die gut kristallisierten Verbindungen sind gelb gefärbt und kaum hygroskopisch. Gegen Wasser verhalten sie sich wie die entsprechenden Chloride, ebenso gegen Säuren, Laugen und Ammoniak. Diese Verbindungen sind wie die entsprechenden Chloride konstituiert.

III. Bromierte Derivate einiger Molybdänpentoxydhydrate und deren Salze.

Löst man das wie oben angegeben erhaltene Bromidgemenge von fünf- und sechswertigem Molybdän in starker zirka 50%iger Bromwasserstoffsäure und erhitzt die Lösung, bis kein Brom mehr entweicht, so enthält sie ausschliefslich fünfwertiges Molybdän. Fügt man zu dieser Lösung Pyridin oder Chinolinbromid, gelöst in wenig konzentriertem Bromwasserstoff, so scheiden sich Chinolin-, bezw. Pyridinsalze von bromierten Säuren des fünfwertigen Molybdäns aus. Setzt man die Bromide der Alkali- und Erdalkalimetalle hinzu und läfst über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich die betreffenden Salze derselben bromierten Säuren ab. Läfst man die Lösung des Bromidgemenges in Bromwasserstoff über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man je nach der Konzentration der Bromwasserstoffsäure zwei verschieden bromierte Hydrate des Molybdänpentoxyds. Ich erhielt folgende Verbindungen:

1. Dibrommolybdänige Säure, $MoOBr_2(OH).1.5H_2O$.
2. Tetrabrommolybdänige Säure, $MoBr_4(OH).2H_2O$.
3. Monokaliumtetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OK).2H_2O$.
4. Monolithiumtetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OLi).4H_2O$.
5. Calciumtetrabrommolybdänit, $(MoBr_4O)_2Ca.7H_2O$.
6. Monopyridintetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OH).Pyridin$.
7. Monochinolintetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OH).Chinolin$.
8. Dikaliumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{matrix}(OK)\\(Br_2K)\end{matrix}$.
9. Dirubidiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{matrix}(ORb)\\(Br_2Rb)\end{matrix}$.
10. Dicäsiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{matrix}(OCs)\\(Br_2Cs)\end{matrix}$.

11. Diammoniumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{matrix}(ONH_4)\\(Br_2NH_4)\end{matrix}$.

12. Magnesiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3(OMg_{/2})(Br_2Mg_{/2}).7H_2O$.

13. Dipyridinpentabrommolybdänit, $MoBr_3(OH)(Br_2H).2$ Pyridin.

14. Dichinolinpentabrommolybdänit, $MoBr_3(OH)(Br_2H).2$ Chinol.$2H_2O$.

In dieser Zusammenstellung werden die bromierten Säuren als brommolybdänige Säuren, die Salze als Brommolybdänite bezeichnet. Die Hydrate des Molybdänpentoxyds werden also molybdänige Säuren genannt. Diese Verbindungen leiten sich demnach vom fünfwertigen Molybdän ab, dessen Oxyd Mo_2O_5 Klason Molybdänsemipentoxyd und dessen Hydrat $MoO(OH)_3$ er Molybdänylhydrat nennt (und entsprechend das Chlorid $MoOCl_3$ Molybdänylchlorid).

Nach der oben durchgeführten Auffassung der chlorierten Verbindungen des sechswertigen Molybdäns als chlorierter Molybdänate, werden hier die bromierten Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns als bromierte molybdänige Säuren bezw. deren Salze angesehen. Wie man allgemein die Salze der Säure der höchsten Oxydationstufe eines Elements durch die Endsilbe „at“ und die Salze der Säure des nächst niederen Oxyds durch die Endsilbe „it“ und diese letztere Säure selbst als „ige“ Säure bezeichnet, werden hier das Hydrat des Molybdänpentoxyds molybdänige Säure und dessen Salze Molybdänite genannt. Hiernach heifsen in der obigen Zusammenstellung die bromierten Verbindungen Brommolybdänite. Die von mir erhaltenen bromierten Verbindungen leiten sich nun von folgenden Hydraten des Molybdänpentoxyds ab. Es sei vorausgeschickt, dafs von diesen bis jetzt nur das von P. Klason dargestellte Hydrat $MoO(OH)_3$ bekannt ist. Dieses liegt jedoch den obigen Verbindungen nicht zugrunde, sondern es sind Derivate des Hydrats $Mo(OH)_5$ und des Metahydrats MoO_3H. Wird im letzteren ein Atom Sauerstoff durch zwei Bromatome ersetzt, so entsteht die dibrommolybdänige Säure, werden zwei Sauerstoffatome durch vier Brom ersetzt, so entsteht die tetrabrommolybdänige Säure:

$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!Mo-OH$	$\begin{matrix}Br_2\\O\end{matrix}\!\!>\!Mo-OH$	$\begin{matrix}Br_2\\Br_2\end{matrix}\!\!>\!Mo-OH$
Molybdänige Säure,	Dibrommolybdänige Säure,	Tetrabrommolybdänige Säure.

Von der dibrommolybdänigen Säure beobachtete ich bis jetzt keine Salze, dagegen von der tetrabrommolybdänigen, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, eine gröfsere Anzahl. Werden in dem Hydrat $Mo(OH)_5$ drei Hydroxylgruppen durch je ein Bromatom, ferner ein Hydroxylsauerstoffatom durch zwei Bromatome[1] ersetzt, so entsteht die hypothetische Säure, die den Pentabrommolybdäniten zugrunde liegt:

$$Mo(OH)_5, \qquad Mo\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup Br_3\\ -Br_2H.\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Zu diesen, fünf Halogenatome enthaltenden Molybdäniten gehört der erste überhaupt beobachtete Vertreter dieser Körperklasse, nämlich das von Klason[2] entdeckte chlorierte Ammonsalz $MoO(Cl)_5(NH_4)_2$; ebenso die später von Nordenskjöld[3] dargestellten Salze dieser Säure vom Kalium, Rubidium, Cäsium uud fetten Aminen und das von Kalischer[2] dargestellte Pyridinsalz.

Sowohl die gebromten molybdänigen Säuren, als die bromierten Molybdänite sind sehr gut kristallisiert. Was die Farbe betrifft, so ist die dibrommolybdänige Säure dunkelbraun, die tetrabrommolybdänige Säure grün. Beim Chinolin und Pyridin sind die Salze, die sich von der Tetrabromsäure ableiten, rot, die der Pentabromsäure grün bis grünbraun. Ebenso sind das Lithium- und Calciumsalz der tetrabrommolybdänigen Säure rot und das Magnesiumsalz der Pentabromsäure grün.

Eigentümlicherweise sind nun bei den anderen Metallen die der Pentasäure granatrot, wie z. B. das Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalz, während das Kaliumsalz der tetrabrommolybdänigen Säure grün ist. Ebenso ist die Säure mit vier Brom, wie schon erwähnt, grün. Einen Grund für diese Erscheinung konnte ich nicht finden, ebensowenig für die beim Rubidiumsalz beobachtete Tatsache, dafs dasselbe Salz bei verschiedenen Darstellungen teils rote, teils gelbgrüne Farbe zeigte.

Von diesen bromierten Verbindungen sind das Kalium-, Rubi-

[1] Ein solcher Ersatz mufs bei den Chlorostannaten, Chloroantimoniaten, Chloroplatinaten usw. auch angenommen werden z. B.:

$$Sb\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup Cl_4\\ -Cl_2H.\\ \diagdown\end{matrix}$$

[2] l. c.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1572.

dium-, Cäsium- und Ammoniumsalz mäfsig hygroskopisch, das Calcium-, Magnesium- und Lithiumsalz entsprechend der Zerfliefslichkeit ihrer Bromide sehr hygroskopisch, ebenso die beiden Säuren, die an der Luft sofort zerfliefsen.

Die Chinolin- und Pyridinsalze sind, wie bei den sechswertigen Chloriden, ziemlich luftbeständig. Sämtliche Verbindungen lösen sich vollständig in Wasser mit braunroter Farbe; die wässerige Lösung reagiert sauer. Ammoniak fällt aus ihr das rotbraune, dem Eisenhydroxyd ähnliche, Klasonsche Hydrat $MoO(OH)_3$, das in verdünnten Mineralsäuren löslich ist. Hieraus, sowie aus der Bestimmung der Oxydationsstufe mittelst Permanganat (siehe unten) geht hervor, dafs die Verbindungen fünfwertiges Molybdän enthalten.

Vergleicht man schliefslich die Säuren der Elemente der sechsten Gruppe vom Typus der Schwefelsäure und deren Salze in Beziehung auf die Vertretbarkeit von Sauerstoff oder Hydroxylgruppen in ihnen durch Chlor oder Brom, so ergibt sich folgendes: Von der Schwefelsäure kennt man die Chlorsulfonsäure und wahrscheinlich einige Alkalisalze von dieser (vom Sulfurylchlorid kennt man keine Verbindungen mit positiven Chloriden). Von der Selensäure und der Tellursäure sind keine derartigen Verbindungen bekannt. Von der Chromsäure kennt man lediglich die chlorchromsauren Salze. Von der Molybdänsäure existieren, wie oben gezeigt, eine chlorierte Molybdänsäure und eine Reihe chlorierter, zum Teil sehr saurer Molybdänate. Von chlorierten Wolframaten kennt man bis jetzt nur zwei Salze, nämlich das von Kalischer erhaltene Chinolin- und Pyridinsalz der Formel $WO_2Cl_2.3$Chinol.HCl(3Pyrid.HCl). Das Uran als letztes Element der sechsten Gruppe bildet Tetrachloruranate, $UCl_4(OK)_2$, ferner ein Chlorid der Formel: $UO_2Cl_2.HCl.2H_2O$,[1] und die Hydrate: $UO_5H_4.2HCl$, sowie $UO_5H_4.HCl$.[2]

Halogenisierte Säuren und Salze, in denen ein Element der sechsten Gruppe fünfwertig auftritt, kennt man bis jetzt nur vom Molybdän.

---

[1] Aloy, *Bull. soc. chim.* [3] **25** (1901), 153.

[2] Mylius und Dietz, *Ber. deutsch. Ges.* **34** (1901), 2774.

Experimenteller Teil.

I. Trichlormolybdänsäure und chlorierte Molybdänate.

1. Trichlormolybdänsäure, $MoOCl_3(OH).7H_2O$.

Man erhält dieselbe einmal, wie oben S. 10 angegeben, indem man das frisch dargestellte, wasserfreie Debrayschе Chlorid $MoO_3.2HCl$ mit wenig rauchender Salzsäure zu einem Brei anrührt.

Dabei bildet sich unter Entwickelung von Salzsäuregas die Säure. Man erhält sie so direkt trocken in Form von Blättchen. Aufserdem kann sie dargestellt werden, indem man eine Lösung des Debrayschen Chlorids in rauchender Salzsäure mit Salzsäuregas gesättigt über Schwefelsäure verdunsten läfst. So dargestellt bildet sie schwach grün gefärbte, flache Prismen. Ich beobachtete auch ihre Abscheidung aus Lösungen, welche in der Absicht, ein Calcium- oder Magnesiumsalz darzustellen, mit dem betreffenden Chlorid versetzt waren, und zwar erhielt ich sie in diesen Fällen in gröfseren Kristallen.

Indessen scheidet sie sich auch gelegentlich aus Lösungen, welche zwecks Darstellung der sauren, chlorierten Molybdänate nur mit sehr wenig Alkalichlorid versetzt worden sind, neben solchen sauren Salzen aus.

Die sehr hygroskopische Säure verwittert über Schwefelsäure. Dabei verliert sie aber auch Salzsäure. Eine Säure, die zwei Tage über Schwefelsäure aufbewahrt war, enthielt 44.1 % Mo und 30.26 % Cl (0.4856 g Substanz lieferten 0.3212 g MoO_3 und 0.5942 g AgCl). Nach zehntägigem Stehen über Schwefelsäure ergab sich für Molybdän 45 % und für Chlor 29.96 % (0.574 g = 0.3876 g MoO_3 und 0.6955 g AgCl).

In Wasser ist die Säure ohne Abscheidung von Molybdänsäure löslich.

Analyse.

Das Molybdän in dieser Säure und in allen folgenden Verbindungen wurde so bestimmt, dafs die Verbindung längere Zeit mit Schwefelammon heifs digeriert wurde. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, das ausgeschiedene Mo-

lybdäntrisulfid abfiltriert, getrocknet und durch vorsichtiges Rösten in Molybdänsäure übergeführt. Im Filtrat kann sowohl Chlor wie das positive Metall bestimmt werden. Das Halogen kann aber auch direkt aus der stark salpetersauren Lösung mit Silbernitrat gefällt werden. Ich fand entgegen der Angabe Klasons,[1] dafs bei Gegenwart von Molybdänsäure das Chlor auf diese Weise ganz sicher bestimmt werden kann; Bedingung ist nur das Vorhandensein einer genügenden Menge Salpetersäure. Zur Bestimmung des Wassers wurde die Säure im Porzellanschiffchen mit Bleioxyd vermischt und das beim Erhitzen ausgetriebene Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Die Säure, die Analyse I ergab, war aus dem Debrayschen Chlorid durch Übergiefsen mit wenig rauchender Salzsäure dargestellt worden.

Die Säure der Analyse II wurde aus der Lösung des Debrayschen Chlorids in konzentrierter Salzsäure durch Auskristallisierenlassen über Schwefelsäure erhalten.

Die Säuren der Analysen III und IV wurden aus einer solchen Lösung bei Gegenwart von wenig Erdalkalimetall erhalten.

Analysen.

I. 0.7240 g Substanz lieferten 0.2980 g MoO_3 = 27.4 % Mo und 0.8324 g AgCl = 28.4 % Cl.

II. 0.2724 g Substanz lieferten 0.1118 g MoO_3 = 27.4 % Mo und 0.3212 g AgCl = 29.2 % Cl.

III. 0.4094 g Substanz lieferten 0.1643 g MoO_3 = 26.8 % Mo und 0.4808 g AgCl = 29.0 % Cl.

IV. 0.7238 g Substanz lieferten 0.2912 g MoO_3 = 26.8 % Mo und 0.8304 g AgCl = 28.4 % Cl.
0.6542 g Substanz lieferten 0.2415 g H_2O = 37 % H_2O.

Berechnet für $MoOCl_3(OH).7H_2O$:		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Mo	26.56 %	27.4	27.4	26.8	26.8 %
Cl	29.42 „	28.4	29.2	29.0	28.4 „
H_2O	37.38 „	—	—	—	37.0 „
O	6.64 „	—	—	a. d. Differ.	7.8 „
	100.00 %				100.0 %

[1] l. c.

2. Cäsiumsalze.

Aus einer Lösung des Debrayschen Chlorids in 15%iger Salzsäure, der eine wässerige Lösung von Cäsiumchlorid zugesetzt wird, und zwar im molecularen Verhältnis von $MoO_3 : CsCl$ wie 2 : 1 oder 1 : 1, scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure das Dicäsiumtetrachlormolybdänat aus. Bringt man die Komponenten in stark salzsaurer Lösung im molecularen Verhältnis von $MoO_3 : CsCl$ wie 4 : 1 oder 8 : 1 zusammen, so erhält man beim Stehen über Schwefelsäure das nächst saure Salz, das Monocäsiumtrichlormolybdänat. Sind die letzteren Lösungen durch Auskristallisieren des Monocäsiumtrichlormolybdänats genügend an Cäsium verarmt, dann scheidet sich das nächst saure Salz, das chlorierte Cäsiumtrimolybdänat, aus. Dieses letztere erhält man gelegentlich auch direkt aus Lösungen, die Molybdänsäure und Cäsiumchlorid im Verhältnis 8 : 1 oder 12 : 1 enthalten; dies scheint von der Konzentration der Salzsäure und auch von der Temperatur abhängig zu sein.

Gelegentlich beobachtet man neben der Ausscheidung der sehr sauren Salze diejenige der Trichlormolybdänsäure; man erkennt sie an ihrer fein prismatischen Form. Die Säure läfst sich leicht dadurch beseitigen, dafs man die Lösung samt den Kristallen ganz schwach erwärmt; dabei löst sich die Säure viel rascher als das saure Salz.

a) Dicäsiumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OCs)_2$.

Das Salz bildet gelbgrüne, körnige, hygroskopische Kristalle. Übergiefst man dasselbe mit Wasser, so wird es unter Abscheidung von weifser hydratischer Molybdänsäure zersetzt.

Analyse.

Die Salze waren aus Lösungen erhalten, die die Komponenten Mo : CsCl im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 enthielten.

I. 0.7148 g Substanz lieferten 0.2048 g MoO_3 = 19.0% Mo.
0.2780 g Substanz lieferten 0.2998 g AgCl = 26.6% Cl.
II. 0.3296 g Substanz lieferten 0.0926 g MoO_3 = 18.7% Mo.
0.3296 g Substanz lieferten 0.2194 g Cs_2SO_4 = 48.9% Cs.
0.7148 g Substanz lieferten 0.7755 g AgCl = 26.8% Cl.
III. 0.5607 g Substanz lieferten 0.1565 g MoO_3 = 18.6% Mo.
0.5607 g Substanz lieferten 0.6125 g AgCl = 27.0% Cl.

Berechnet für $MoCl_4(OCs)_2$:		Gefunden:	
	I.	II.	III.
Mo 17.92%	19.0	18.7	18.6%
Cl 26.48 „	26.6	26.8	27.0 „
Cs 49.63 „	—	48.9	—
O 5.97 „	— a. d. Diff. 5.6		—
100.00%		100.0%	

b) Monocäsiumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OCs).H_2O$.

Grofse, vielflächige, gut ausgebildete, grünlichgelbe, hygroskopische Kristalle. Das in der Mutterlauge gelbgrüne Salz färbt sich während des Abtrocknens zwischen Filtrierpapier oberflächlich grün infolge teilweiser Reduktion des sechswertigen Molybdäns zu fünfwertigem. Diese geringfügige, oberflächliche Veränderung erleiden alle sauren Salze, daher rührt es auch, dafs aus ihnen beim Übergiefsen mit Wasser nicht rein weifse Molybdänsäure abgeschieden wird, sondern Spuren von Molybdänblau mitgebildet werden, die der Molybdänsäure das bläuliche Aussehen verleihen. Molybdänblau ist nach P. Klason[1] eine Verbindung von Molybdänpentoxyd mit viel Molybdänsäure ($Mo_2O_5.24MoO_3.24H_2O$).

Analyse.

Analyse I und II ergaben Salze, die aus Lösungen auskristallisierten, welche Mo : Cs im Verhältnis 4 : 1 enthielten; die Salze der Analyse III und IV kristallisierten aus Lösungen, die Mo : Cs im Verhältnis 8 : 1 und 12 : 1 enthielten, als erste Kristallisation.

I. 0.6838 g Substanz lieferten 0.2621 g MoO_3 = 25.5% Mo und 0.3138 g Cs_2SO_4 = 33.7% Cs.
0.4704 g Substanz lieferten 0.5220 g AgCl = 27.4% Cl.
II. 0.4358 g Substanz lieferten 0.1686 g MoO_3 = 25.8% Mo und 0.4809 g AgCl = 27.3% Cl und 0.2055 g Cs_2SO_4 = 34.6% Cs.
0.5156 g Substanz lieferten 0.0264 g H_2O = 5.1% H_2O.
III. 0.3300 g Substanz lieferten 0,3682 g AgCl = 27.7% Cl.
0.8018 g Substanz lieferten 0.3030 g MoO_3 = 25.2% Mo.
IV. 0.5901 g Substanz lieferten 0.2272 g MoO_3 = 25.7% Mo und 0.6450 g AgCl = 27.0% Cl.

[1] l. c.

Berechnet für $MoOCl_3(OCs).H_2O$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Mo	24.92 %	25.5	25.8	25.2	25.7 %
Cl	27.61 „	27.4	27.3	27.7	27.0 „
Cs	34.5 „	—	—	34.6	—
H_2O	4.67 „	—	—	5.1	—
O	8.3 „	—	— a.d.Diff.	7.4 „	—
	100.00 %			100.0 %	

c) Saures chloriertes Cäsiumtrimolybdänat,
$Mo_6O_{11}Cl_{14}.Cs_2O.22H_2O$.

Wetzsteinförmige Kristalle und flache, trapezförmige Prismen. Das Salz ist äufserst hygroskopisch und verhält sich im übrigen wie das vorhergehende.

Analyse.

Die Analyse I lieferte ein Salz, welches sich als zweite Kristallisation aus einer stark salzsauren Lösung ausschied, welche die Komponenten Mo : Cs im Verhältnis 4 : 1 enthielt. Analyse II und III ergaben Salze zweiter Kristallisation, deren Lösungen Mo : Cs im Verhältnis 8 : 1 enthielten. Analyse IV und V lieferten Kristallisationen aus Lösungen, die Mo : Cs im Verhältnis 12 : 1 enthielten.

I. 0.3994 g Substanz lieferten 0.1760 g MoO_3 = 29.4 % Mo und 0.4045 g AgCl = 25.0 % Cl.
II. 0.9318 g Substanz lieferten 0.4107 g MoO_3 = 29.4 % Mo.
0.2904 g Substanz lieferten 0.3044 g AgCl = 25.9 % Cl.
0.9318 g Substanz lieferten 0.1736 g Cs_2SO_4 = 13.7 % Cs.
III. 0.6580 g Substanz lieferten 0.2866 g MoO_3 = 29.1 % Mo.
0.3326 g Substanz lieferten 0.3530 g AgCl = 26.2 % Cl.
IV. 0.4815 g Substanz lieferten 0.2102 g MoO_3 = 29.1 % Mo und 0.0872 g Cs_2SO_4 = 13.3 % Cs.
0.2722 g Substanz lieferten 0.2848 g AgCl = 25.9 % Cl.
V. 0.6466 g Substanz lieferten 0.2861 g MoO_3 = 29.5 % Mo.
0.3751 g Substanz lieferten 0.3918 g AgCl = 25.8 % Cl.

Berechnet für $Mo_6O_{11}Cl_{14}.Cs_2O.22H_2O$:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Mo	29.9 %	29.4	29.4	29.1	29.1	29.5 %
Cl	25.77 „	25.0	25.9	26.2	25.9	25.8 „
Cs	13.79 „	—	13.7	—	13.3	—

3. Rubidiumsalze.

Bringt man die Komponenten in 20 % Salzsäure im Verhältnis von MoO_3 : RbCl wie 2 : 1 zusammen, so erhält man das Dirubidiumtetrachlormolybdänat. Aus der stark salzsauren Lösung der Komponenten im Verhältnis 4 : 1 kristallisiert das Monorubidiumtrichlormolybdänat. Auch aus sehr rubidiumarmen Mutterlaugen schied sich kein saureres Salz aus.

a) Dirubidiumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(ORb)_2$.

Dieses Salz stellt sechseckige mehr oder weniger dicke, gutbegrenzte Tafeln vor. Im übrigen verhält es sich wie das entsprechende Cäsiumsalz.

Analyse.

Die Analyse I lieferte ein Salz, das aus Lösungen kristallisierte, welche die Komponenten MoO_3 : RbCl wie 2 : 1 in 20 % Salzsäure gelöst enthielten. Analyse II ergab die zweite Kristallisation obiger Lösung.

I. 0.2015 g Substanz lieferten 0.0645 g MoO_3 = 21.3 % Mo
und 0.1247 g Rb_2SO_4 = 39.6 % Rb.
0.2203 g Substanz lieferten 0.2823 g AgCl = 31.7 % Cl.
II. 0.3785 g Substanz lieferten 0.1220 g MoO_3 = 21.5 % Mo
und 0.2290 g Rb_2SO_4 = 38.7 % Rb.
0.2752 g Substanz lieferten 0.3525 g AgCl = 31.7 % Cl.

Berechnet für $MoCl_4(ORb)_2$:		Gefunden: I.		II.	
Mo	21.79 %	21.3 %		21.5 %	
Cl	32.19 „	31.7 „		31.7 „	
Rb	38.77 „	39.6 „		38.7 „	
O	7.25 „	a. d. Diff.	7.4 „	a. d. Diff.	8.1 „
	100.00 %		100.0 %		100.0 %

b) Monorubidiumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(ORb).H_2O$.

Analyse.

Dieses Salz bildet körnige Kristalle. Die Salze der ersten drei Analysen wurden aus Lösungen erhalten, die MoO_3 : RbCl im mol. Verhältnis 4 : 1 in stark salzsaurer Lösung enthielten. Salz IV kristallisierte aus einer Lösung, welche die Komponenten im Verhältnis 8 : 1 enthielt.

I. 0.3974 g Substanz lieferten 0.1720 g MoO_3 = 28.8 % Mo.
0.2142 g Substanz lieferten 0.2672 g AgCl = 30.9 „ Cl.
II. 0.3684 g Substanz lieferten 0.1600 g MoO_3 = 28.9 „ Mo.
III. 0.3566 g Substanz lieferten 0.1542 g MoO_3 = 28.8 „ Mo
und 0.1414 g Rb_2SO_4 = 25.5 „ Rb.
0.3116 g Substanz lieferten 0.4034 g AgCl = 32.0 „ Cl.
IV. 0.5607 g Substanz lieferten 0.2418 g MoO_3 = 28.7 „ Mo
und 0.6962 g AgCl = 30.7 „ Cl.

Berechnet für $MoOCl_3(ORb).H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Mo	28.42 %	28.8	28.9	28.8	28.7 %
Cl	31.49 „	30.9	—	32.0	30.7 „
Rb	25.29 „	—	—	25.5	—

4. Kaliumsalze.

Man bringt die Lösung des Debrayschen Chlorids in konzentrierter Salzsäure mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Chlorkalium im molekularen Verhältnis $MoO_3 : KCl$ wie 1 : 1 zusammen und stellt über Schwefelsäure. In dem Mafs, als die Lösung wasserärmer und infolgedessen salzsäurereicher wird, scheiden sich in der ersten Zeit Würfel von Chlorkalium aus, das abgesaugt wird. Hierauf kristallisiert das Dikaliumtetrachlormolybdänat aus. Ist hierdurch die Lösung genügend kaliarm geworden, dann kristallisiert das nächst saure Salz, Monokaliumtrichlormolybdänat und schliefslich, wenn die Menge das Kaliums dadurch noch mehr reduziert wurde, das saure, chlorierte Kaliumtrimolybdänat. Will man die beiden letzteren Salze direkt darstellen, so geht man von einer Lösung aus, welche die Komponenten in einem Verhältnis von 3 : 1 enthält. Die erste Kristallisation ist dann Monokaliumtrichlormolybdänat, die späteren chloriertes Kaliumtrimolybdänat.

a) Dikaliumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OK)_2.2H_2O$.

Sehr gut ausgebildete, länglich sechseckige Tafeln von grünlichgelber Farbe. Das Salz wurde für beide Analysen in der oben angegebenen Weise dargestellt.

Analyse.

I. 0.5178 g Substanz lieferten 0.1990 g MoO_3 = 25.6 % Mo
und 0.2485 g K_2SO_4 = 21.5 % K.
0.3873 g Substanz lieferten 0.5649 g AgCl = 36.1 % Cl.

II. 0.5276 g Substanz lieferten 0.7769 g AgCl = 36.4 % Cl
und 0.2533 g K_2SO_4 = 21.6 % K.

Berechnet für $MoCl_4(OK)_2.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	24.99 %	25.6	—
Cl	36.92 „	36.1	36.4 %
K	20.38 „	21.5	21.6 „

b) Monokaliumtrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OK).H_2O$.
Sechsseitige, längliche, gutbegrenzte Tafeln.

Das Salz kristallisierte aus einer salzsauren Lösung, die MoO_3 KCl im molekularen Verhältnis 3 : 1 enthielt.

Analyse.

0.4440 g Substanz lieferten 0.2122 g MoO_3 = 31.9 % MoO_3
und 0.1200 g K_2SO_4 = 12.1 % K.
0.3934 g Substanz lieferten 0.5728 g AgCl = 36.0 % Cl.

Ber. f. $MoOCl_3OK.H_2O$:		Gefunden:
Mo	32.93 %	31.9 %
Cl	36.49 „	36.0 „
K	13.43 „	12.1 „

c) Saures chloriertes Kaliumtrimolybdänat, $Mo_6O_{11}Cl_{14}$.
$K_2O.6H_2O$.

Das Salz stellt flache, gut begrenzte, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Prismen dar.

Analyse.

Die Analysen I, II und III ergaben Salze, die als 3te, 4te und 5te Kristallisation aus Lösungen kristallisierten, die MoO_3 : KCl im Verhältnis 3 : 1 enthielten und stark salzsauer waren.

I. 0.5806 g Substanz lieferten 0.3494 g MoO_3 = 40.1 % Mo.
0.4226 g Substanz lieferten 0.5643 g AgCl = 33.0 % Cl[1].
0.5916 g Substanz lieferten 0.0658 g K_2SO_4 = 5.0 % K.

[1] Die Chlorwerte sind durchweg zu niedrig. Dies rührt daher, dafs das Salz schon durch die Feuchtigkeit der Luft oberflächlich zersetzt wird.

II. 0.3414 g Substanz lieferten 0.2059 g MoO_3 = 40.2 % Mo
und 0.0405 g K_2SO_4 = 5.3 % K.
0.4642 g Substanz lieferten 0.6186 g AgCl = 33.0 % Cl.
III. 0.4920 g Substanz lieferten 0.2935 g MoO_3 = 39.8 % Mo
und 0.0664 g K_2SO_4 = 6.1 % K.
0.6217 g Substanz lieferten 0.8346 g AgCl = 33.2 % Cl.

Berechnet für $Mo_6O_{11}Cl_{14}.K_2O.6H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
Mo	39.73 %	40.1	40.2	39.8 %
Cl	34.24 „	33.0	33.0	33.2 „
K	5.4 „	5.0	5.3	6.1 „ .

5. Diammoniumtetrachlormolybdänat, $MoCl_4(ONH_4)_2.2H_2O$.

Man erhält dieses Salz aus einer Lösung des Debrayschen Chlorids in starker Salzsäure, welche mit Chlorammonium gesättigt ist. Es bildet sehr gut kristallisierte, länglich sechsseitige Tafeln.

Analyse.

0.4320 g Substanz lieferten 0.1875 g MoO_3 = 28.9 % Mo
und 0.7100 g AgCl = 40.6 % Cl.
0.2144 g verbrauchten 12.4 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure = 8.2 % N.

Ber. f. $MoCl_4(ONH_4)_2.2H_2O$:		Gefunden:
Mo	28.07 %	28.9 %
Cl	41.46 „	40.6 „
N	8.21 „	8.2 „

6. Chinolinsalze.

Vom Chinolin erhielt ich zwei Salze, das Dichinolintetrachlormolybdänat und das Monochinolintrichlormolybdänat. Zur Darstellung des ersteren Salzes wird die Lösung des Debrayschen Chlorids in verdünnter Salzsäure mit der des Chinolins in verdünnter Salzsäure zusammengebracht im mol. Verhältnis von Mo: Chinolin wie 1 : 4. Findet hierbei sogleich die Abscheidung eines Salzes statt, so erwärmt man bis zur vollständigen Lösung, da solche Ausscheidungen Gemenge beider Salze zu sein pflegen. Kristallisiert man das Dichinolinsalz aus starker Salzsäure um, so erhält man das Monochinolintrichlormolybdänat. Dieses wird auch direkt erhalten aus Lösungen der Komponenten in starker Salzsäure im

Verhältnis von Mo: Chinolin 1 : 1 bis 6 : 1. Dieses Salz und das entsprechende Pyridinsalz sind die einzigen Chlormolybdänate, die sich aus Salzsäure umkristallisieren lassen.

a) Dichinolintetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OH)_2 . 2$Chinolin$. 9H_2O$.

Dieses Salz stellt gelbliche Tafeln von rhombischem Umrifs dar und ist ziemlich luftbeständig. Die Salze beider Analysen wurden aus schwach salzsauren Lösungen gewonnen, die Mo : Chin. wie 1 : 4 enthielten.

Analyse.

I. 0.3564 g Substanz lieferten 0.0737 g MoO_3 = 13.8 % Mo.
0.3084 g Substanz lieferten 0.2497 g AgCl = 20.0 % Cl.
0.2213 g Substanz lieferten 8.2 ccm N bei 23° und 719 mm = 4.0 % N.
II. 0.2912 g Substanz lieferten 0.0625 g MoO_3 = 14.3 % Mo und 0.2400 g AgCl = 20.4 % Cl.

Berechnet für $MoCl_4(OH)_2 . 2$Chinol$. 9H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	13.87 %	13.8	14.3 %
Cl	20.49 „	20.0	20.4 „
N	4.06 „	4.0	

b) Monochinolintrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OH)$.Chinolin$. 2H_2O$.

Das Salz bildet farblose Blättchen, aus konzentrierter Salzsäure umkristallisiert, farblose Nadeln.

Analyse.

Die Analysen I und II lieferten Salze, die aus stark salzsauren Lösungen kristallisiert waren, welche die Komponenten Mo und Chinolin im Verhältnis 4 : 1 enthielten. Die Analyse III ergab ein Salz, das durch Umkristallisieren von Dichinolintetrachlormolybdänat aus Salzsäure dargestellt wurde. Die Resultate der Analyse IV und V ergaben Kristallisationen, deren Lösungen die Komponenten Mo : Chin. wie 6 : 1 enthielten.

I. 0.3440 g Substanz lieferten 0.1235 g MoO_3 = 23.9 % Mo.
0.355 g Substanz lieferten 0.3825 g AgCl = 26.6 % Cl.
0.2782 g Substanz lieferten 9 ccm N bei 17° und 732 mm = 3.7 % N.

II. 0.5476 g Substanz lieferten 0.1958 g MoO_3 = 23.8 % Mo
und 0.5871 g AgCl = 26.5 % Cl.
III. 0.2700 g Substanz lieferten 0.0970 g MoO_3 = 23.9 % Mo.
IV. 0.4359 g Substanz lieferten 0.1554 g MoO_3 = 23.8 % Mo
und 0.4632 g AgCl = 26.3 % Cl.
V. 0.3137 g Substanz lieferten 10 ccm N bei
21° und 732 mm = 3.6 % N.

Berechnet für		Gefunden:				
$MoOCl_3(OH).Chinol.2H_2O$:		I.	II.	III.	IV.	V.
Mo	23.96 %	23.9	23.8	23.9	23.8	—
Cl	26.56 „	26.6	26.5	—	26.3	—
N	3.51 „	3.7	—	—	—	3.6 %.

7. Pyridinsalze.

Die erhaltenen vier Salze sind:

Dipyridintetrachlormolybdänat, $MoCl_4(OH)_2.2Py.2H_2O$. Monopyridintrichlormolybdänat, $MoOCl_3(OH).Py.2H_2O$. Saures chloriertes Pyridintrimolybdänat, $Mo_3O_5Cl_7(OH).Py.10H_2O$. Saures chloriertes Pyridinnonomolybdänat, $Mo_9O_{17}Cl_{18}(OH)_2.Py.5H_2O$.

Man erhält das erste Salz wie das entsprechende Chinolinsalz bei überschüssigem Pyridin (Mo : Py = 1 : 4) und Lösen der Komponenten in 10 bis 20 %iger Salzsäure. Durch Umkristallisieren dieses Salzes aus starker Salzsäure erhält man das zweite, ebenso aus Lösungen der Komponenten im Verhältnis 1 : 1 bis 8 : 1 (Mo : Py) in starker Salzsäure bei Zimmertemperatur. Aus stark salzsauren Lösungen der Komponenten im Verhältnis von Mo : Py wie 12 : 1 scheidet sich bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure das gechlorte Trimolybdänat aus, ebenso als zweite Kristallisation aus einer Lösung 8 : 1. Stellt man die stark salzsaure Lösung 12 : 1 über Schwefelsäure kalt, dann erhält man das chlorirte Nonomolybdänat. Von sich zuweilen ausscheidender Trichlormolybdänsäure befreit man es durch mäfsiges Erwärmen, wie oben beim Cäsiumsalz angegeben.

a) Dipyridintetrachlormolybdänat.

Weifse, kaum hygroskopische Blättchen. Dargestellt wurde es genau wie das entsprechende Chinolinsalz.

Analyse.

I. 0.5455 g Substanz lieferten 0.1679 g MoO_3 = 20.5% Mo und 0.6652 g AgCl = 30.2% Cl.
0.2176 g Substanz lieferten 11.6 ccm N bei 20° und 739 mm = 6.0% N.

II. 0.6214 g Substanz lieferten 0.1942 g MoO_3 = 20.8% Mo und 0.7700 g AgCl = 30.6% Cl.

Berechnet für $MoCl_4(OH)_2.2Py.2H_2O$:	Gefunden I.	Gefunden II.
Mo 20.70%	20.5	20.8%
Cl 30.58 „	30.2	30.6 „
N 6.05 „	6,0	—

b) Monopyridintrichlormolybdänat.

Farblose Blättchen, beim Umkristallisieren aus Salzsäure nadelförmig.

Analyse:

Die Resultate der Analyse I und II ergaben Kristallisationen, deren Lösungen die Komponenten (Mo : Py) wie 4 : 1 enthielten. Die Analyse III ergab ein Monopyridinsalz, das durch Umkristallisieren des Dipyridintetrachlormolybdänats aus konzentrierter Salzsäure erhalten wurde.

I. 0.4874 g Substanz lieferten 0.2038 g MoO_3 = 27.9% Mo.
0.4850 g Substanz lieferten 0.5878 g AgCl = 30.0% Cl.
0.2570 g Substanz lieferten 9.2 ccm N bei 15° und 724 mm = 4.0° N.

II. 0.4348 g Substanz lieferten 0.1784 g MoO_3 = 27.4% Mo und 0.5352 g AgCl = 30.4% Cl.

III. 0.4354 g Substanz lieferten 0.184 g MoO_3 = 28.2% Mo.
0.3568 g Substanz lieferten 0.4318 g AgCl = 29.2% Cl.

Berechnet für $MoOCl_3(OH).Py.2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
Mo 27.39%	27.9	27.4	28.2%
Cl 30.35 „	30.0	30.4	29.2 „
N 4.01 „	4.0	—	—

c) Saures chloriertes Pyridintrimolybdänat.

Dieses Salz stellt flache, hygroskopische Prismen dar, welche zunächst farblos sind, aber rasch durch oberflächliche Reduktion blau werden.

Analyse.

Analyse I ergab die zweite Kristallisation einer Lösung, die Mo : Py im Verhältnis 8 : 1 enthielt, Analyse II die erste Kristallisation einer Lösung, welche die Komponenten Mo : Py wie 12 : 1 enthielt und bei Zimmertemperatur stand.

I. 0.4217 g Substanz lieferten 0.2012 g MoO_3 = 31.8 % Mo und 0.4674 g AgCl = 27.4 % Cl.

II. 0.5942 g Substanz lieferten 0.2907 g MoO_3 = 32.6 % Mo.
0.5850 g „ „ 0.6374 g AgCl = 27.0 % Cl.
0.2340 g „ „ 3.9 ccm N bei 18° und 720 mm = 1.8 % N.

Berechnet für $Mo_3O_5Cl_7(OH)Py.10H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	32.27 %	31.8	32.6 %
Cl	27.81 „	27.4	27.0 „
N	1.57 „	—	1.8 „

d) Chloriertes Pyridinnonomolybdänat.

Dieses Salz bildet vier- und sechsseitige, meist gerade abgeschnittene Prismen und ist äufserst hygroskopisch. Dasselbe löst sich im Gegensatz zu allen anderen Salzen in Wasser wie die Säure klar.

Analyse.

Die Analyse I und II ergaben Salze, die aus Lösungen als erste und zweite Kristallisation sich bildeten, welche stark salzsauer in der Kälte standen und Mo : Py im Verhältnis 12 : 1 enthielten.

I. 0.4592 g Substanz lieferten 0.3020 g MoO_3 = 43.8 % Mo.
0.4312 g Substanz lieferten 0.5548 g AgCl = 31.8 % Cl.
0.6190 g Substanz lieferten 4.7 ccm N bei 19° und 718 mm = 0.84 % N.

II. 0.4290 g Substanz lieferten 0.2815 g MoO_3 = 43.7 % Mo.
0.5063 g Substanz lieferten 0.6610 g AgCl = 32.3 % Cl.

Berechnet für $Mo_9O_{17}Cl_{18}(OH)_2.Py.5H_2O$:	Gefunden I.	II.
Mo 43.70%	43.8	43.7%
Cl 32.28 „	31.8	32.3 „
N 0.71 „	0.84	—

Die gefundenen Werte für Molybdän, Chlor und Stickstoff stimmen am besten für ein Salz der obigen Formel; indessen würden sie auch für ein Salz mit 8 Molybdänatomen von der Formel $Mo_8Cl_{16}O_{15}(OH)_2.Py.4H_2O$ zutreffend sein, welches verlangt: 43.63% Mo, 32.22% Cl und 0.796% N. Auch für ein Salz mit 7 Molybdänatomen würden die Werte noch genügen; berechnet für ein Salz der Formel $Mo_7Cl_{14}O_{13}(OH)_2.Py.3H_2O$: 43.54% Mo; 32.16% Cl; 0.91% N.

Die letztere Formel ist unwahrscheinlich, da dann der Stickstoff zu niedrig gefunden worden wäre, was gewöhnlich nicht der Fall ist.

Ich habe mich für das Salz mit 9 Molybdänatomen entschieden, weil es sich einmal der Analyse am besten anpasst, und dann, weil es nach dieser Auffassung ein Multiplum der häufig beobachteten[1] Trimolybdänate wäre (siehe oben die chlorierten Trimolybdänate). In den andern von uns beobachteten sauren Molybdänaten, nämlich den Trichlormolybdänaten und den Heptachlortrimolybdänaten, war die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt. In dem Nonomolybdänat habe ich sie als noch vorhanden angenommen. Würde man sie auch in diesem Salz durch Chlor ersetzt denken, so würde eine Verbindung der Formel $Mo_9Cl_{19}O_{17}(OH).Py.4H_2O$ zustande kommen, welche zwar für Molybdän und Stickstoff dieselben Werte, für Chlor aber 33.29% verlangen würde, während nur 31.8% und 32.3% Chlor gefunden wurden. Aus diesem Grund wählte ich für das Salz die obige Formel.

II. Brommolybdänate.

Es wurde bereits oben Seite 9 bemerkt, daſs sich aus dem beim Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid im Bromwasserstoffstrom entstehenden Bromidgemenge durch Lösen in Bromwasserstoffsäure und Erwärmen mit Brom eine Lösung herstellen läſst, die das Molybdän ausschlieſslich in sechswertiger Form enthält. Fügt man

[1] Siehe z. B. Klason l. c., S. 155.

zu dieser Lösung bromwasserstoffsaures Chinolin im molekularen Verhältnis von Molybdän zu Chinolin wie 3 : 1 resp. 4 : 1 und erwärmt mäfsig, um etwa gebildetes Perbromid (das beim Vorhandensein auch kleiner Mengen Brom entstünde) zu zerstören, so erhält man beim Abkühlen das Monochinolintribrommolybdänat. Schwieriger ist die Darstellung des Pyridinsalzes. Bei ihm gelingt es durch blofses Erwärmen nicht, etwa gebildetes Perbromid ganz zu beseitigen. Vertreibt man jedoch vor dem Pyridinzusatz das Brom aus der bromwasserstoffsauren Lösung vollständig, so tritt hierbei teilweise Reduktion des sechswertigen Molybdäns zu fünfwertigem ein. Setzt man zu einer derartigen Lösung Pyridinbromhydrat, so erhält man Salzgemenge gelbgrüner Farbe, die neben viel sechswertigem Molybdän auch (wenig) fünfwertiges enthalten. Dies geht daraus hervor, dafs sich die Körper durch Wasser unter Abscheidung von viel Molybdänblau zersetzen. Um also das Pyridinsalz rein zu erhalten, mufs einerseits ein Punkt gefunden werden, in dem die Lösung kein Brom, andererseits aber auch kein fünfwertiges Molybdän enthält. Fügt man zu einer derartigen Lösung, die nicht über 20 % Bromwasserstoff enthalten darf, zwei bis drei Moleküle Pyridinbromhydrat auf ein Molekül Molybdänsäure, so erhält man das Dipyridintetrabrommolybdänat. Um seine Abscheidung zu erleichtern, kann nach dem völligen Abkühlen etwas 40 % Bromwasserstoff zugegeben werden.

Bei Versuchen, eine bromierte Molybdänsäure dadurch darzustellen, dafs ich die konzentrierte Lösung des Bromidgemenges in etwa 40 % Bromwasserstoffsäure mit viel überschüssigem Brom versetzte, erhielt ich lediglich die tetrabrommolybdänige Säure, also eine Verbindung, die sich, wie oben angegeben, vom fünfwertigen Molybdän ableitet. Ebenso schlugen Versuche fehl, die darauf ausgingen, andere bromierte Molybdänate darzustellen. Fügt man nämlich zu den bromhaltigen bromwasserstoffsauren Lösungen Alkalibromide, so scheidet sich zunächst Alkaliperbromid aus und dann, wenn das Brom gröfstenteils beseitigt ist, kristallisieren Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns aus (siehe unten S. 30). Werden Bromide solcher Basen hinzugefügt, die kein Perbromid bilden, z. B. Lithiumbromid, Magnesiumbromid, Calciumbromid, so erhält man ebenfalls keine bromierten Molybdänate, sondern bromierte Molybdänite. Ich beobachtete zwar gelegentlich (namentlich beim Rubidiumbromid) dunkelgefärbte Abscheidungen, welche sechswertiges Molybdän, aber nie frei von fünfwertigem, enthielten, was daraus hervorgeht, dafs sie durch Wasser unter Abscheidung von Molybdän-

blau zersetzt wurden. Ich erkläre mir die Kristallisation von Derivaten des fünfwertigen Molybdäns so, dafs in konzentrierten bromwasserstoffsauren Lösungen selbst bei Gegenwart von Brom neben sechswertigem auch fünfwertiges Molybdän vorhanden ist. Da nun die Salze der bromierten molybdänigen Säure in Bromwasserstoff schwer löslich sind, erfolgt deren Ausscheidung. Die bromierten Molybdänate müssen unter diesen Verhältnissen offenbar zu leicht löslich sein, um sich abscheiden zu können.

1. **Monochinolintribrommolybdänat, $MoOBr_3(OH).Chinolin.2H_2O$.**

Die Darstellung des Salzes ist bereits oben angegeben. Es stellt gelblichweifse Blättchen dar, die in ihrem Verhalten der entsprechenden Chlorverbindung gleichen.

Analyse.

I. 0.7681 g Substanz lieferten 0.1910 g MoO_3 = 16.6 % Mo und 0.8128 g AgBr = 45.0 % Br.
0.2976 g Substanz lieferten 6.8 ccm N bei 18° und 727 mm = 2.6 % N.

II. 0.3324 g Substanz lieferten 0.0877 g MoO_3 = 17.6 % Mo und 0.351 g AgBr = 44.9 % Br.
0.2880 g Substanz lieferten 6.8 ccm N bei 7° und 732 mm = 2.8 % N.

Berechnet für $MoOBr_3OH.Chinol.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	17.98 %	16.6	17.6 %
Br	44.93 „	45.0	44.9 „
N	2.60 „	2.6	2.8 „

2. **Dipyridintetrabrommolybdänat, $MoBr_4(OH)_2.2Pyridin.2H_2O$.**

Gelbe, flache Prismen. Auch die Darstellung dieses Salzes ist oben angegeben.

Analyse.

0.2987 g Substanz lieferten 0.0640 g MoO_3 = 14.3 % Mo und 0.3538 g AgBr = 50.4 % Br.
0.3006 g Substanz lieferten 12.5 ccm N bei 12° und 739 mm = 4.8 % N.

Ber. für $MoBr_4(OH)_2.2Pyr.2H_2O$:		Gefunden:
Mo	14.91 %	14.3 %
Br	49.67 „	50.4 „
N	4.36 „	4.8 „

III. Bromierte molybdänige Säuren und bromierte Molybdänite.

Ich hatte, wie im obigen ausgeführt, bei Versuchen, bromierte Molybdänate darzustellen, die Ausscheidung bromierter Molybdänite beobachtet. Um diese in guter Ausbeute darzustellen, verfuhr ich folgendermafsen: Von dem oben erwähnten Bromidgemenge stellte ich eine konzentrierte Lösung in 40 %iger Bromwasserstoffsäure her und erwärmten dieselbe, bis sich kein Brom mehr verflüchtigte. Mit dieser Lösung stellte ich sämtliche Brommolybdänite dar. Sie lieferte beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure direkt die tetrabrommolybdänige Säure. Läfst man sie bei etwa 30° über Natronkalk stehen, so verliert sie einen Teil ihres Bromwasserstoffs und allmählich scheidet sich die dibrommolybdänige Säure aus.

Den Nachweifs, dafs hier wirklich Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns vorliegen, führte ich folgendermafsen: Der betreffende Körper wurde in ausgekochter etwa 10 %iger Schwefelsäure gelöst, Silberkarbonat in mäfsigem Überschufs hinzugefügt, um die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Kaliumpermanganat zu verhindern und mit einer Lösung des letzteren titriert. Es zeigte sich, dafs für ein Atom Molybdän in den Verbindungen genau ein halbes Atom Sauerstoff zur Überführung des Molybdäns in Molybdänsäure nötig war. Diese Titration ist sehr geeignet zur Bestimmung von fünfwertigem Molybdän; die auf diese Weise erhaltenen Werte für Molybdän stimmen mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen ausgezeichnet überein (siehe unten z. B. beim Ammonium-, Lithium- und Pyridinsalz).

1. Dibrommolybdänige Säure, $MoBr_2O(OH).1^1/_2H_2O$.

Sie stellt dunkelbraune, flache, äufserst hygroskopische Prismen dar; die wässerige Lösung ist braun, aus ihr fällt Ammoniak rotbraunes, hydratisches Molybdänpentoxyd.

Analyse.

Das Molybdän wurde in den Bromiden durch polysulfidhaltiges Schwefelammon in Sulfomolybdänat verwandelt und dann weiter verfahren, wie bei der Analyse der Chloride.

I. 0.9384 g Substanz lieferten 0.4277 g MoO_3 = 30.4 % Mo.
0.6412 g Substanz lieferten 0.7544 g AgBr = 50.1 % Br.

II. 0.8162 g Substanz lieferten 0.3744 g MoO_3 = 30.6 % Mo und 0.9858 g AgBr = 51.4 % Br.

Berechnet für:		Gefunden:	
$MoBr_2O(OH).1\frac{1}{2}H_2O$:		I.	II.
Mo	30.39 %	30.4	30.6 %
Br	50.62 „	50.1	51.4 „

2. Tetrabrommolybdänige Säure, $MoBr_4(OH).2H_2O$.

Grüne, äufserst hygroskopische, nadelförmige Kristalle, welche an der Luft rauchen. Sie werden an der Luft durch den in ihr enthaltenen Wasserdampf an der Oberfläche rasch zersetzt.

Analyse.

I. 0.5525 g Substanz lieferten 0.1682 g MoO_3 = 20.3 % Mo und 0.8447 g AgBr = 65.3 % Br.

II. 1.180 g Substanz lieferten 0.374 g MoO_3 = 21.1 % Mo.
0.7804 g Substanz lieferten 1.191 g AgBr = 64.9 % Br.

Berechnet für		Gefunden:	
$MoBr_4(OH).2H_2O$:		I.	II.
Mo	20.47 %	20.3	21.1 %
Br	68.21 „	65.3 [1]	64.9 „ [1]

3. Dicäsiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\left(\begin{matrix}Br_2Cs\\OCs\end{matrix}\right)$.

Man bringt die Komponenten im Verhältnis von Molybdän zu Cäsium wie 2 : 1 in schwach oder stark bromwasserstoffsaurer Lösung zusammen und läfst über Schwefelsäure kristallisieren. Das Salz stellt im auffallenden Licht schwarz glänzende, im durchfallenden dunkel granatrote, oktaëdrische Kristalle dar.

Analyse.

Das Salz der Analyse I kristallisierte aus bromhaltiger Lösung, das der Analyse II aus bromfreier; beide Lösungen waren stark bromwasserstoffsauer.

[1] Diese zu niedrigen Bromwerte sind wohl einer Beimischung von dibrommolybdäniger Säure zuzuschreiben.

I. 0.4111 g Substanz lieferten 0.0774 g MoO_3 = 12.5 % Mo und 0.4900 g AgBr = 50.7 % Br und 0.1916 g Cs_2SO_4 = 34.2 % Cs.
II. 0.2488 g Substanz lieferten 0.2986 g AgBr = 51.1 % Br und 0.1160 g Cs_2SO_4 = 34.2 % Cs.

Berechnet für $MoBr_3\begin{pmatrix}Br_2Cs\\OCs\end{pmatrix}$:		Gefunden: I.	II.
Mo	12.37 %	12.5	— %
Br	51.41 „	50.7	51.1 „
Cs	34.17 „	34.2	34.2 „

4. Dirubidiumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{pmatrix}Br_2Rb\\ORb\end{pmatrix}$.

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen aus, die die Komponenten Mo : Rb im Verhältnis 1 : 1 bis 4 : 1 bei Gegenwart schwacher oder starker Bromwasserstoffsäure enthalten. Es bildet rhombische Pyramiden mit Basis und ist im durchfallenden Licht eigentümlicherweise teils dunkelrot, teils gelbgrün.

Analyse.

Analyse I lieferte ein rotes Salz, das aus einer stark bromwasserstoffsauren Lösung kristallisierte, welche die Komponenten Mo : RbBr wie 2 : 1 enthielt. Die schwach bromwasserstoffsaure Lösung des roten Salzes der Analyse II enthielt Mo : RbBr im Verhältnis 4 : 1; die stark bromwasserstoffsaure des roten Salzes der Analyse III wie 1 : 1. Das rote Salz der Analyse IV ergab eine schwach bromwasserstoffsaure Lösung, die Mo : RbBr im Verhältnis 4 : 1 enthielt. Analyse V lieferte eine schwach bromwasserstoffsaure Lösung von Mo : RbBr im Verhältnis 1 : 1. Die Salze der Analysen VI und VII waren unter denselben Bedingungen und Mischungsverhältnissen kristallisiert, jedoch waren sie gelbgrün gefärbt.

I. 1.0655 g Substanz lieferten 0.2264 g MoO_3 = 14.2 % Mo
und 1.4590 g AgBr = 58.3 % Br.
II. 0.6837 g Substanz lieferten 0.1453 g MoO_3 = 14.2 % Mo
und 0.9446 g AgBr = 58.8 % Br
und 0.2750 g Rb_2SO_4 = 25.7 % Rb.
III. 0.5214 g Substanz lieferten 0.1082 g MoO_3 = 13.8 % Mo
und 0.1960 g Rb_2SO_4 = 24.1 % Rb.
0.5890 g Substanz lieferten 0.8128 g AgBr = 58.7 % Br.

IV. 0.4086 g Substanz lieferten 0.0856 g MoO_3 = 14.0 % Mo.
0.6354 g Substanz lieferten 0.8818 g AgBr = 59.1 % Br.
V. 0.6953 g Substanz lieferten 0.1470 g MoO_3 = 14.1 % Mo.
0.4920 g Substanz lieferten 0.6780 g AgBr = 58.6 % Br.
VI. 0.4546 g Substanz lieferten 0.0944 g MoO_3 = 13.8 % Mo.
0.2308 g Substanz lieferten 0.3145 g AgBr = 58.0 % Br.
VII. 0.3059 g Substanz lieferten 0.0648 g MoO_3 = 14.1 % Mo.
0.1311 g Substanz lieferten 0.1794 g AgBr = 58.2 % Br.

Berechnet für $MoBr_3\begin{matrix}(Br_2Rb)\\(ORb)\end{matrix}$:

Mo	14.06 %
Br	58.57 „
Rb	25.03 „ .

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Mo	14.2 %	14.2	13.8	14.0	14.1	13.8	14.1 %
Br	58.3 „	58.8	58.7	59.1	58.6	58.0	58.2 „
Rb	—	25.7	24.1	—	—	—	—

5. Kaliumsalze.

Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnis Mo 2 zu K 1 enthalten, liefern das Dikaliumpentabrommolybdänit, solche die Mo und K wie 4 : 1 enthalten, liefern das Monokaliumtetrabrommolybdänit.

a) Dikaliumpentabrommolybdänit, $MoBr_3\begin{matrix}(Br_2K)\\(OK)\end{matrix}$.

Es stellt im auffallenden Licht schwarze, im durchfallenden Licht dunkelrote, grofse, vielflächige Kristalle (hexagonale Säulen mit Rhomboëder?) dar.

Analyse.

0.5343 g Substanz lieferten 0.1264 g MoO_3 = 15.8 % Mo
und 0.1454 g K_2SO_4 = 12.2 % K.
0.4070 g Substanz lieferten 0.6450 g AgBr = 67.4 % Br.

Berechnet für $MoBr_3\begin{matrix}(Br_2K)\\(OK)\end{matrix}$:		Gefunden:
Mo	16.27 %	15.8 %
Br	67.75 „	67.4 „
K	13.27 „	12.2 „

b) Monokaliumtetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OK).2H_2O$.

Sehr schöne, olivengrüne, mehrseitige Säulen.

Die Salze beider Analysen kristallisierten aus stark bromwasserstoffsauren Lösungen aus, die Mo : KBr im Verhältnis 4 : 1 enthielten.

Analyse.

I. 0.6012 g Substanz lieferten 0.1698 g MoO_3 = 18.8 % Mo
und 0.8974 g AgBr = 63.5 % Br.
II. 0.2907 g Substanz lieferten 0.0839 g MoO_3 = 19.2 % Mo
und 0.0452 g K_2SO_4 = 7.0 % K.

Berechnet für $MoBr_4OK.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	18.94 %	18.8	19.2 %
Br	63.08 „	63.5	—
K	7.72 „	—	7.0 %.

6. **Diammoniumpentabrommolybdänit**, $MoBr_3\begin{matrix}(Br_2NH_4)\\(ONH_4)\end{matrix}$.

Bringt man die Komponenten in stark bromwasserstoffsaurer Lösung zusammen, so erhält man dieses Salz. Es bildet rotbraune, octaëdrische, gut ausgebildete Kristalle.

In dieser Verbindung wurde die Oxydationsstufe des Molybdäns bestimmt (siehe oben Seite 30).

Analyse.

Das Salz der Analyse I war aus einer Lösung kristallisiert, die Mo : NH_4Br im Verhältnis 2 : 1 enthielt.

Die Lösung des Salzes der Analyse II enthielt Mo : NH_4Br wie 3 : 1; die der Analyse III endlich wie 4 : 1.

I. 0.2300 g Substanz lieferten 0.1155 g MoO_3 = 17.3 % Mo.
0.3640 g Substanz verbrauchten 12.9 ccm $^1/_{10}$ n. HCl = 5.2 % N.
II. 0.5147 g Substanz lieferten 0.1332 g MoO_3 = 17.3 % Mo
und 0.8734 g AgBr = 72.2 % Br.
0.3348 g Substanz verbrauchten 12.7 ccm $^1/_{10}$ n. HCl = 5.3 % N.
III. 0.4923 g Substanz lieferten 0.1298 g MoO_3 = 17.7 % Mo
und 0.8460 g AgBr = 73.1 % Br.
0.6342 g Substanz verbrauchten 22.5 ccm $^1/_{10}$ n. HCl = 5.0 % N.

Berechnet für $MoBr_3(Br_2NH_4)(ONH_4)$:		Gefunden: I.	II.	III.
Mo	17.52 %	17.3 %	17.3 %	17.7 %
Br	72.97 „	—	72.2 „	73.1 „
N	5.13 „	5.2 „	—	5.3 „

Von dem Salz der Analyse III wurde eine Oxydationsstufenbestimmung ausgeführt.

0.2756 g Substanz verbrauchten 15 ccm einer $KMnO_4$-Lösung, von der 1 ccm 0.000272 g O lieferte und daher 0.003264 g fünfwertigem Mo entsprach = 17.8 % Mo.

7. Monolithiumtetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OLi).4H_2O$.

Das Salz erhält man aus stark bromwasserstoffsauren Lösungen, welche die Komponenten Mo und Li im Verhältnis 4 : 1 (Analyse I und II), sowie im Verhältnis 2 : 1 (Analyse III) enthielten.

Es bildet dunkelrote, im auffallenden Licht schwarze, äufserst hygroskopische Nadeln. In dem Salz der Analyse III wurde das fünfwertige Molybdän noch durch Titration bestimmt.

Analyse.

I. 0.5309 g Substanz lieferten 0.1532 g MoO_3 = 19.2 % Mo
und 0.7800 g AgBr = 62.5 % Br
und 0.0708 g Li_2SO_4 = 1.7 % Li.

II. 0.4693 g Substanz lieferten 0.1350 g MoO_3 = 19.2 % Mo.
0.3605 g Substanz lieferten 0.5278 g AgBr = 62.3 % Br.
0.4693 g Substanz lieferten 0.0472 g Li_2SO_4 = 1.3 % Li.

III. 0.9974 g Substanz lieferten 0.2853 g MoO_3 = 19.1 % Mo
und 0.1078 g Li_2SO_4 = 1.4 % Li.

Berechnet für $MoBr_4(OLi).4H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
Mo	18.80 %	19.2 %	19.2 %	19.1 %
Br	62.60 „	62.5 „	62.3 „	—
Li	1.38 „	1.7 „	1.3 „	1.4 „

0.4742 g Substanz verbrauchten 33.5 ccm $KMnO_4$-Lösung, von der 1 ccm 0.003264 g Mo entsprach (s. oben) = 19.0 % Mo.

8. **Magnesiumpentabrommolybdänit,** $MgBr_3\left(\begin{matrix}Br_2Mg_{/2}\\OMg_{/2}\end{matrix}\right)\cdot 7H_2O$.

Aus stark bromwasserstoffsauren Lösungen der Komponenten im Verhältnis 2 Mo : 1 $MgBr_2$ erhält man dieses Salz in Form von olivengrünen, octaëdrischen Kristallen oder sechsseitigen Säulen mit aufgesetzter Pyramide.

Analyse.

I. 0.3856 g Substanz lieferten 0.0842 g MoO_3 = 14.6 % Mo
und 0.0647 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.7 % Mg
und 0.5388 g AgBr = 59.5 % Br.

II. 0.8453 g Substanz lieferten 0.1850 g MoO_3 = 14.6 % Mo
und 0.1465 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.8 % Mg.
0.4137 g Substanz lieferten 0.5836 g AgBr = 60.0 % Br.

Berechnet für $MoBr_3\left(\begin{matrix}B_2Mg_{/2}\\OMg_{/2}\end{matrix}\right)\cdot 7H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	14.50 %	14.6 %	14.6 %
Br	60.36 „	59.5 „	60.0 „
Mg	3.67 „	3.7 „	3.8 „

9. **Calciumtetrabrommolybdänit,** $(MoBr_4O)_2Ca.7H_2O$.

Ziemlich stark bromwasserstoffsaure Lösungen der Komponenten im Verhältnis Mo : Ca wie 2 : 1 und 4 : 1 liefern dieses Salz in vierseitigen Tafeln.

Analyse.

I. 0.6974 g Substanz lieferten 0.1930 g MoO_3 = 18.5 % Mo
und 1.0155 g AgBr = 62.0 % Br.
0.5016 g Substanz lieferten 0.0282 g CaO = 4.0 % Ca.

II. 0.4012 g Substanz lieferten 0.1097 g MoO_3 = 18.2 % Mo und 0.0212 g CaO = 3.8 % Ca.

Berechnet für $(MoBr_4O)_2Ca.7H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Mo	18.64 %	18.5	18.2 %
Br	62.11 „	62.0	—
Ca	3.9 „	4.0	3.8 „

10. Chinolinsalze.

Enthalten die Lösungen die Komponenten im Verhältnis Mo : Chinolin wie 3 : 1, so kristallisiert das Monochinolintetrabrom-

molybdänit in roten Nadeln; bei einem Verhältnis Mo : Chinolin wie 1 : 2 erhält man das Dichinolinpentabrommolybdänit in olivengrünen Nadeln.

a) Dichinolinpentabrommolybdänit,

$$MoBr_3\begin{matrix}(Br_2H)\\(OH)\end{matrix}.2\,Chinolin.2\,H_2O.$$

Analyse.

0.6304 g Substanz lieferten 0.1146 g $MoO_3 = 12.1\,\%$ Mo und 0.7500 g $AgBr = 50.6\,\%$ Br.

0.2984 g Substanz lieferten 9.5 ccm N bei 9° und 733 mm $= 3.7\,\%$ N.

Berechnet für $MoBr_3\begin{matrix}(Br_2H)\\(OH)\end{matrix}.2\,Chinolin.2\,H_2O$:		Gefunden:
Mo	12,49 %	12.1 %
Br	51.79 „	50.6 „
N	3.63 „	3.7 „

b) Monochinolintetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OH).Chinol.2\,H_2O$.

Analyse.

0.3084 g Substanz lieferten 0.0741 g $MoO_3 = 16.0\,\%$ Mo und 0.3970 g $AgBr = 54.8\,\%$ Br.

0.3458 g Substanz lieferten 6.8 ccm N bei 9° und 732 mm $= 2.3\,\%$ N.

Berechnet für $MoBr_4(OH).Chinol.2\,H_2O$:		Gefunden
Mo	16.05 %	16.0 %
Br	53.49 „	54.8 „
N	2.35 „	2.3 „

11. Pyridinsalze.

Aus Lösungen der Komponenten in zirka 25 % Bromwasserstoffsäure im Verhältnis von Molybdän zu Pyridin wie 1 : 3 erhält man das grüne Dipyridinpentabrommolybdänit. Aus Lösungen der Komponenten im Verhältnis 3 Mo : 1 Pyridin erhält man das rote Monopyridintetrabrommolybdänit. Beide Salze sind aus Wasser bemerkenswerterweise umkristallisierbar. Die wässerige Lösung des

grünen Salzes ist rot wie die des roten Salzes, man mufs daher annehmen, dafs in ihr ein Molekül bromwasserstoffsaures Pyridin abgespalten ist. Kristallisiert man das grüne Salz aus etwa 30%iger Bromwasserstoffsäure um, so erhält man das rote Salz; setzt man jedoch bromwasserstoffsaures Pyridin zu, so erhält man das grüne Salz unverändert wieder. Erhitzt man dasselbe vorsichtig im Reagenzrohr, so wird es rot, indem es bromwasserstoffsaures Pyridin abgibt. Erhitzt man nun weiter, so schmilzt das rote Salz, und bei stärkerer Erhitzung sublimiert es. Das geschmolzene rote Salz erstarrt beim Erkalten sehr schön kristallinisch.

Da beim Pyridin die rote und die grüne Form existiert und beide sehr leicht rein zu erhalten sind, bestimmte ich bei diesen Salzen die Oxydationsstufe des Molybdäns, wobei sich zeigte, dafs in beiden Verbindungen das Molybdän fünfwertig ist.

a) Dipyridinpentabrommolybdänit, $MoBr_3\overset{(Br_2H)}{(OH)}.2$Pyridin.

Flache, grüne Nadeln.

Die Salze sämtlicher drei Analysen wurden nach der oben beschriebenen Methode dargestellt.

Analyse.

I. 0.3062 g Substanz lieferten 0.0698 g MoO_3 = 15.2% Mo und 0.4242 g AgBr = 59.0% Br.

II. 0.4994 g Substanz lieferten 0.1051 g MoO_3 = 14.0% Mo und 0.6884 g AgBr = 58.7% Br.

III. 0.4964 g Substanz lieferten 0.6944 g AgBr = 59.5% Br. 0.2420 g „ „ 8.3 ccm N bei 16° und 733 mm = 3.9% N.

Berechnet für $MoBr_3\overset{(Br_2H)}{(OH)}.2$Pyridin:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Mo	14.29%	15.2	14.0	—
Br	59.49 „	59.0	58.7	59.5%
N	4.18 „	—	—	3.9 „

Die Titration mit $KMnO_4$-Lösung zur Ermittelung der Oxydationsstufe ergab für 0.2191 g Substanz einen Verbrauch von 9.9 ccm $KMnO_4$Lösung (1 ccm = 0.003264 g Mo, s. oben) = 14.7% Mo.

b) Monopyridintetrabrommolybdänit, $MoBr_4(OH)$.Pyridin.

Es bildet, wie erwähnt, flache rote Nadeln.

Analyse.

Die Salze der Analyse I und II wurden nach der oben angegebenen Methode erhalten. Analyse III lieferte ein Salz, das durch Umkristallisieren des grünen Molybdändipyridinkörpers erhalten worden war.

I. 0.5343 g Substanz lieferten 0.1478 g MoO_3 = 18.4% Mo und 0.7794 g AgBr = 62.1% Br.
0.3947 g Substanz lieferten 9.6 ccm N bei 10° und 728 mm = 2,8% N.

II. 0.4512 g Substanz lieferten 0.1311 g MoO_3 = 19.4% Mo.
0.2856 „ „ „ 6.95 ccm N bei 18° und 720 mm = 2.7% N.

III. 0.6301 g Substanz lieferten 0.1754 g MoO_3 = 18.6% Mo und 0.9257 g AgBr = 62.5% Br.

Berechnet für $MoBr_4(OH)$.Pyridin:		Gefunden I.	II.	III.
Mo	18.76%	18.4	19.4	18.6%
Br	62.48 „	62.1	—	62.5 „
N	2.74 „	2.8	2.7	—

Bei der Bestimmung der Oxydationsstufe des Molybdäns wurden für 0.4975 g Substanz 28.8 ccm Kaliumpermanganatlösung[1] verbraucht = 18.9% Mo.

Anhang.

Bei dem Versuch, ein Kupfersalz des fünfwertigen Molybdäns darzustellen, erhielt ich einen glänzend schwarzen Körper. Derselbe zeigte nadelige Kristallform und war hygroskopisch. Er enthielt kein Molybdän. Die Analyse ergab ein Verhältnis von Cu : Br wie 1 : 2.98; aufserdem enthielt er Kristallwasser. Es war eine Kupferbromid-Bromwasserstoffverbindung mit 10 Molekülen Kristallwasser. Versuche, dieselbe ohne Molybdänzusatz aber unter sonst gleichen Bedingungen (stark bromwasserstoffsaure Lösung mit und ohne Brom) darzustellen, mifslangen, es kristallisierte Kupferbromid aus.

[1] 1 ccm = 0.003264 g Mo (s. oben).

P. Sabatier[1] erhielt aus stark bromwasserstoffsaurer Lösung von Kupferbromid eine Verbindung „anscheinend“ der Zusammensetzung $CuBr_2.HBr.2H_2O$.

Analyse.

0.3092 g Substanz lieferten 0.0502 g CuO = 13.0% Cu.
0.3290 g „ „ 0.3762 g AgBr = 48.7% Br.

Berechnet für $CuBr_3H.10H_2O$:		Gefunden:
Cu	13.15%	13.0%
Br	49.60 „	48.7 „

[1] *Compt. rend.* **118** (1894), 1260.